



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 103 593 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(51) Int Cl.7: **C10L 1/00, C10L 1/18,
C10L 1/12, H01M 8/00**

(21) Anmeldenummer: **00119795.3**

(22) Anmeldetag: **12.09.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.11.1999 DE 19956375**

(71) Anmelder: **XCELLSIS GmbH
73230 Kirchheim / Teck-Nabern (DE)**

(72) Erfinder: **Autenrieth, Rainer
71723 Grossbottwar (DE)**

(74) Vertreter: **Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
DaimlerChrysler AG,
Intellectual Property Management,
FTP/A-C106
70546 Stuttgart (DE)**

(54) **Flammfärbeadditiv für Methanol zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems**

(57) Die Erfindung betrifft ein Flammfärbeadditiv für Methanol zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems, wobei das Flammfärbeadditiv NaCl und/oder ei-

ne organische Verbindung eines Elements der 1. Hauptgruppe und/oder der 2. Hauptgruppe und/oder der 3. Nebengruppe und/oder der 9. Nebengruppe aufweist.

EP 1 103 593 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Flammfärbeadditiv für Methanol zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Es ist bekannt, Methanol als Wasserstofflieferant zum Betreiben von Brennstoffzellensystemen zu verwenden. Da Methanol im wesentlichen farblos verbrennt, sind besonders beim Einsatz von Brennstoffzellensystemen in Fahrzeugen Maßnahmen wünschenswert. Zwar ist z.B. aus der US 4,932,979 der Zusatz von Flammfärbeadditiven an sich bekannt. Dort wird Methanol mit Flammfärbeadditiven und Schmiermitteln versetzt, die eine möglichst rückstandsfreie und schadstoffarme vollständige Verbrennung des Methanols erlauben. Bei der Reformierung von Methanol und auch bei anderen Prozessen im Brennstoffzellensystem werden jedoch Katalysatoren eingesetzt, auf die bereits geringe Mengen von Fremdstoffen schädlich wirken. Aus diesem Grund wird in Brennstoffzellensystemen Methanol nur mit sehr hohem Reinheitsgrad eingesetzt.

[0003] Es wurde bereits in einer älteren Anmeldung PCT/EP/99/07662 vorgeschlagen, im Crashfall Methanol mit einem Additiv aus einem Vorratsbehälter zu versehen, welches eine Flammfärbung verursacht. Dadurch wird erreicht, daß die im Brennstoffzellensystem verwendeten Katalysatoren nicht unnötig durch Zusatzstoffe im Methanol belastet werden, da die Zugabe nur im Schadensfall erfolgt, bzw. es wird davon ausgegangen, daß der Schaden durch den Crashfall höher ist als durch durch Zusatzstoffe verschmutzte oder unbrauchbare Katalysatoren.

[0004] Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein wasserstoffhaltiges Betriebsmittel für Brennstoffzellen anzugeben, welches für den Betrieb von Brennstoffzellenfahrzeugen geeignet ist und welches eine ausreichende Flammfärbung aufweist.

[0005] Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Betriebsmittel gemäß Anspruch 1 durch die Merkmale im kennzeichnenden Teil des Anspruchs gelöst.

[0006] Erfindungsgemäß wird als wasserstoffhaltiges Betriebsmittel ein mit einem katalysatorneutralen Flammfärbeadditiv versetzter kohlenstoffhaltiger Wasserstoffträger, vorzugsweise Methanol, verwendet.

[0007] Bevorzugt wird ein Acetat, besonders bevorzugt Natriumacetat zugesetzt. Dies bewirkt eine deutliche Flammfärbung. Gleichzeitig ist eine negative Wirkung auf die Katalysatormaterialien, insbesondere die bei der Reformierung von Methanol verwendeten Katalysatoren, nicht zu erkennen. Dies erlaubt eine Zugabe des Flammfärbeadditivs während des normalen Betriebs.

[0008] Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den weiteren Ansprüchen und der Beschreibung hervor.

[0009] Durch Zusatz von flammfärbenden Additiven zeigt Methanol beim Verbrennen eine deutliche Flammfärbung. Zweckmäßig ist die Verwendung von flammfärbenden Metallen, z.B. der 1. und 2. Hauptgruppe sowie der 3. und 9. Nebengruppe. Bevorzugt können Salze dieser Stoffe verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind organische Verbindungen der Stoffe, insbesondere Acetate.

[0010] Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. Dabei ist zum Schutz des Katalysators, insbesondere des Katalysators der Reformierungseinheit des Brennstoffzellensystems, eine möglichst geringe Konzentration des Additivs wünschenswert, z.B. < 10 ppm, während eine hohe Konzentration, vorzugsweise > 1000 ppm, für eine deutliche Flammfärbung sorgt. Dabei erweisen sich die flammfärbenden Metallkomponenten der Verbindungen mit Metallen der genannten Haupt- und Nebengruppen als im wesentlichen katalysatorunschädlich. Während jedoch z.B. Chloride zumindest in höheren Konzentrationsbereichen nahe 1000 ppm den Katalysator beeinträchtigen, sind Verbindungen mit organisch gebundenen Metallen wesentlich unschädlicher.

[0011] Es zeigt sich, daß insbesondere Natriumacetat als Zusatz in Methanol praktisch keine katalysatorschädigende Wirkung hervorruft, während die Flammfärbungseigenschaften deutlich ausgeprägt sind. Vorteilhaft kann das Additiv in einem Bereich von 10-1000 ppm verwendet werden, ohne daß eine nennenswerte Schädigung beobachtet wird.

[0012] Neben Natriumacetat zeichnet sich auch NaCl als günstiges Additiv aus. Der zulässige Konzentrationsbereich ist jedoch geringer als bei der organischen Verbindung. Vorteilhaft ist auch die Verwendung von Kobaltacetat.

[0013] Ein bevorzugtes Flammfärbeadditiv besteht aus Natriumacetat. Ein weiteres bevorzugtes Flammfärbeadditiv besteht aus NaCl. Ein weiteres bevorzugtes Flammfärbeadditiv besteht aus einer Mischung von NaCl und/oder organisch gebundenen Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe sowie der 3. und 9. Nebengruppe, insbesondere aus Acetaten dieser Elemente.

[0014] Der Vorteil der erfindungsgemäßen Flammfärbeadditive liegt darin, daß trotz der Empfindlichkeit der Katalysatoren im Brennstoffzellensystem, insbesondere des Reformierungskatalysators, das wasserstoffhaltige Betriebsmittel auch im Normalbetrieb mit einem Flammfärbeadditiv versehen sein kann.

[0015] Damit ist die Sicherheit des Brennstoffzellensystems ohne zusätzlich erhöhten Betriebsaufwand verbessert.

Patentansprüche

1. Flammfärbeadditiv für Methanol zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammfärbeadditiv NaCl und/oder eine organische Verbindung eines Elements der 1. Hauptgruppe und/oder der 2. Hauptgruppe und/oder der

3. Nebengruppe und/oder der 9. Nebengruppe aufweist.

2. Flammfärbeadditiv nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Flammfärbeadditiv ein Acetat aufweist. 5
3. Flammfärbeadditiv nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Flammfärbeadditiv Natriumacetat aufweist. 10
4. Flammfärbeadditiv nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Methanol 10-1000 ppm Flammfärbeadditiv aufweist. 15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 9795

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| P, X | WO 00 21772 A (OPPENLAENDER KNUT ; BASF AG (DE); ELENAC GMBH (DE); HOELZLE MARKUS) 20. April 2000 (2000-04-20) * Seite 1 * * Seite 4, Zeile 9 - Zeile 23 * | 1, 4 | C10L1/00 C10L1/18 C10L1/12 H01M8/00 |
| E | WO 00 59751 A (CREWDSON BERNARD JOHN ; ICI PLC (GB)) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 30; Ansprüche 8, 10 * | 1 | |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 003 (C-557), 6. Januar 1989 (1989-01-06) & JP 63 215795 A (ISUZU MOTORS LTD), 8. September 1988 (1988-09-08) * Zusammenfassung * | 1, 2, 4 | |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 282 (M-726), 3. August 1988 (1988-08-03) & JP 63 058021 A (SEIBU GAS KK), 12. März 1988 (1988-03-12) * Zusammenfassung * | 1 | |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 585 (C-669), 22. Dezember 1989 (1989-12-22) & JP 01 245093 A (SUGIYAMA SEISAKUSHO:KK), 29. September 1989 (1989-09-29) * Zusammenfassung * | 1, 4 | |
| D, X | WO 90 03421 A (XL INC) 5. April 1990 (1990-04-05) * das ganze Dokument * | 1, 2, 4 | |
| -/-- | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 9. März 2001 | |
| | | Prüfer De La Motinerie, B | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 1803 03/82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 9795

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | DE 22 22 939 A (HATTORI, MASANOBU) 23. November 1972 (1972-11-23) * Seite 4; Ansprüche 1,2 * | 1,2 | |
| E | WO 00 53697 A (DEBLED THIERRY ; RIVES JEAN PIERRE (FR); TOUEIX DANIEL (FR); REGAL) 14. September 2000 (2000-09-14) * Seite 2, Zeile 36 - Zeile 39 * | 1-3 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Anschlußdatum der Recherche 9. März 2001 | Prüfer De La Morinerie, B |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03 92 (PwC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 9795

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-03-2001

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0021772 A | 20-04-2000 | DE 19846895 A | 20-04-2000 |
| WO 0059751 A | 12-10-2000 | AU 3441100 A | 23-10-2000 |
| JP 63215795 A | 08-09-1988 | KEINE | |
| JP 63058021 A | 12-03-1988 | KEINE | |
| JP 01245093 A | 29-09-1989 | KEINE | |
| WO 9003421 A | 05-04-1990 | KEINE | |
| DE 2222939 A | 23-11-1972 | JP 52047275 B | 01-12-1977 |
| | | JP 52047274 B | 01-12-1977 |
| | | FR 2137687 A | 29-12-1972 |
| | | GB 1368871 A | 02-10-1974 |
| WO 0053697 A | 14-09-2000 | AU 3241299 A | 28-09-2000 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82